

Versuch E 13a Coulometrie

Aufgabenstellung:

Bestimmung der Ladungsmengen zur Umsetzung vorgegebener Mengen an 0,01 N HCl (Kalibriergerade) sowie einer unbekannt Menge dieser Säure.

Grundlagen:

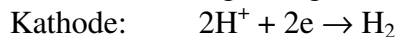
Das erste Faradaysche Gesetz lautet: "Die Masse der elektrolytischen Zersetzungsprodukte ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional."

$$\begin{aligned} Q &= n \cdot z \cdot N_A \cdot e && ; N_A \cdot e = F \text{ (d.h.: Ladung von 1mol Elektronen)} \\ \Rightarrow Q &= n \cdot z \cdot F && F = 96485 \text{ C/mol} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich folgende Gleichung: $Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F$

Bei der galvanostatischen Coulometrie bleibt im Gegensatz zur potentiostatischen Coulometrie die Stromstärke konstant.

Die hier ablaufende Reaktionen sind:



Dazu kann die Nernstsche Gleichung nach dem Muster aufgestellt werden:

$$U_H = U_H^\theta + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}^A}{a_{\text{red}}^B}$$

$$U_{\text{ges}} = U_1 - U_r = U_H^\theta(\text{H}_2/2\text{H}^+) - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{H}^+}^2 - U_H^\theta(\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Br}^-) - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+}$$

Damit ist das Faradaysche Gesetz zu Ermittlung von Massen eingesetzt werden kann, muss 100%ige Stromausbeute garantiert sein. Dies kann von Nebenreaktionen herabgesetzt werden. Eine dieser Nebenreaktionen ist die Sauerstoff-Entwicklung an der Platin – Elektrode. Damit diese Reaktion nicht stattfindet benutzt man KBr.

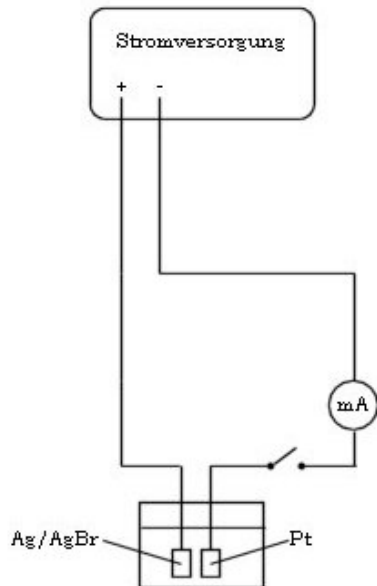


Das Produkt ist hinsichtlich des Potentialwertes weiter weg von der Sauerstoff-Entwicklung an der Platinelektrode als AgCl.

Des Weiteren muss noch beachtet werden, dass das Kohlenstoffdioxid aus der Luft sich in der Lösung löst und deswegen der Indikator immer wieder zurückschlagen wird durch die Veränderung des pH-Wertes. Somit ist eine schnelle Messung vorteilhaft, sowie die genaue Beachtung der Durchführungsanweisung.

Durchführung:

- Aufbau der Messanordnung gemäß Zeichnung:



- Pufferlösung (pH = 6,95) und Indikator zusammengeben zur Erkennung des Äquivalenzpunkt-Farbumschlags (grüne Färbung), zum Vergleich neben Probe stellen
- Kalibriergerade: 0,01 N HCl (5ml, 10ml, 15ml, 20ml), 20ml 0,2 N KBr – Lösung und 6-8 Tropfen Indikator (Bromkresolpurpur) in Becherglas und mit dest. Wasser auf 60ml auffüllen
- mit der Unbekannten (dreifache Einzelbestimmung, keine Aliquote) wird in analoger Weise verfahren
- während Elektrolyse mit Magnetrührer rühren
- bevor der ersten Elektrolyse wird eine Lösung wie oben beschrieben hergestellt, aber ohne HCl Zugabe; damit Einstellung des Stromes auf ca. 50mA mit dem Gleichstromregler
- die folgende Elektrolyse wird bis zum ersten Farbumschlag bei ca. 50mA durchgeführt, nach Farbumschlag wird bei ca. 5mA nochmals bis zum Erreichen des Farbumschlags die Zeit gemessen
- die Gesamtladungsmenge ist die Summe aus den Teilladungsmengen

Berechnungen:

Messwerte der bekannten Proben:

| $V_{0,01\text{ N HCl}}$ ml | I_1 mA | t_1 s | Q_1 As | I_2 mA | t_2 s | Q_2 As | $Q_{\text{ges.}}$ As |
|-------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------------------|
| 5 | 50,05 | 96 | 4,805 | 5 | 19,5 | 0,098 | 4,903 |
| 10 | 52 | 185 | 9,620 | 5 | 25 | 0,125 | 9,745 |
| 15 | 50 | 290 | 14,5 | 5 | 15 | 0,075 | 14,575 |
| 20 | 49 | 385 | 18,865 | 5 | 35 | 0,175 | 19,040 |

Werte in beiliegendem Diagramm eingetragen.

Außerdem Geradengleichung mittels Taschenrechner ermittelt: $Q(V) = 0,94482 \cdot V + 0,2555$

$$\text{damit ergibt sich } V = \frac{Q(V) - 0,2555}{0,94482}$$

Messwerte der Unbekannten:

| Probe | I ₁ mA | t ₁ s | Q ₁ As | I ₂ mA | t ₂ s | Q ₂ As | Q _{ges.} As |
|-------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
| 1 | 52,5 | 240 | 12,600 | 4,5 | 50 | 0,225 | 12,825 |
| 2 | 52,5 | 238,5 | 12,521 | 5 | 36 | 0,180 | 12,701 |
| 3 | 53 | 238,5 | 12,641 | 5 | 34 | 0,170 | 12,811 |

Der mittlere Q_{ges.}- Wert beträgt 12,8As.

Einsetzen in obige Gleichung: $V = \frac{12,8 - 0,2555}{0,94482} = 13,28 \text{ ml} \approx 13,3 \text{ ml}$

bei Ablesen des Wertes aus dem beigelegtem Diagramm ergibt sich der Wert: 13,2ml

Fehlerberechnung:

$$\Delta Q = \left(\frac{\delta Q}{\delta t} \right) dt + \left(\frac{\delta Q}{\delta I} \right) dI$$

I= konst. (Stromfehler vernachlässigbar)

Δt = 1s (Reaktionszeit)

ΔQ= 52,67mA * 1s + 5 mA * 1s = 57,67mAs = 0,05767As

damit ergibt sich ein relativer Fehler von $\frac{\Delta Q}{Q} \approx 0,45\%$

und das Ergebnis des Versuches ist: $V = (13,28 \pm 0,21) \text{ ml}$

Fehlerdiskussion:

Diese Art der quantitativen Analyse ist sehr exakt zum Bestimmen des Volumens. Allerdings ist es schwierig den Endpunkt zu bestimmen, da er sehr langsam eintritt. Weitere Fehler sind beim Ablesen am Amperemeter und der Stoppuhr zu machen.